

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.07.014

消化和热干化污泥中多氯联苯和二噁英风险评估

李雪梅¹, 马彦琪¹, 李 珣²

(1. 中国人民大学 实验室管理与教学条件保障处, 北京 100872; 2. 北京排水集团水质检测中心, 北京 100124)

摘 要: 采用同位素稀释法的高分辨气相色谱-质谱仪测定了厌氧消化污泥和热干化污泥中多氯联苯(PCBs)及二噁英(PCDD/Fs)的浓度,并结合发光菌急性毒性实验,评估了厌氧消化污泥和热干化污泥的生态风险。结果表明,二噁英类多氯联苯(DL-PCBs)和PCDD/Fs的毒性当量(TEQs,以干泥计)为1.50~32.50 pg/g,低于欧盟设定的限值(100 pg/g)。其中,PCB 28和PCB 118分别是指示性PCBs(I-PCBs)和DL-PCBs中浓度最高的物质。热干化污泥中的PCB 28及PCB 180浓度均与I-PCBs浓度呈显著正相关($P<0.05$)。厌氧消化污泥中的PCDD/Fs组成变化较大,在样品S1~S6中,八氯代二苯并呋喃(OCDF)的浓度最高,占比为66.2%~88.9%,其余样品中八氯代二苯并二噁英(OCDD)的浓度占比最大。污泥龄是影响PCDD/Fs浓度的主要因素。与厌氧消化污泥不同,热干化污泥均以OCDD为主。发光菌急性毒性实验结果表明,厌氧消化污泥和热干化污泥的水溶液在15 min时对费氏弧菌的半数有效浓度(EC_{50})分别为76.3和30.4 g/L,30 min时分别为21.6和12.5 g/L。热干化污泥对费氏弧菌的抑制率高于厌氧消化污泥,与 $TEQ_{S(DL-PCBs+PCDD/Fs)}$ 的结果相反,表明在评估污泥生态风险时,单一的化学物质分析不能全面反映污泥的生态风险,需要综合考虑多种因素。

关键词: 污水处理厂; 厌氧消化污泥; 热干化污泥; 多氯联苯; 二噁英; 风险评估
中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)07-0091-07

Risk Assessment of PCBs and PCDD/Fs in Digested Sludge and Thermal Drying Sludge

LI Xue-mei¹, MA Yan-qi¹, LI Yao²

(1. Office of Laboratory Management and Teaching Facilities Development, Renmin University of China, Beijing 100872, China; 2. Water Quality Laboratory Center of Beijing Municipal Drainage Corporation, Beijing 100124, China)

Abstract: This paper determined the concentrations of polychlorinated biphenyls (PCBs) and dioxins (PCDD/Fs) in anaerobic digestive sludge and thermal drying sludge by isotope-dilution high-resolution gas chromatography-tandem high-resolution mass spectrometry, and assessed their the ecological risk by acute toxicity test of photoluminescence bacteria. The toxic equivalents (TEQs) of dioxin-like PCBs (DL-PCBs) and PCDD/Fs ranged from 1.50 pg/g to 32.50 pg/g (measured in dry sludge), which were lower than the standard value of 100 pg/g set by the European Union. Among them, PCB 28 and PCB 118 were the most abundant substances in indicative PCBs (I-PCBs) and DL-PCBs, respectively. The concentrations of PCB 28 and PCB 180 in thermal drying sludge were significantly positively

通信作者: 李珣 E-mail: liyaovip@hotmail.com

correlated with the concentration of I-PCBs ($P < 0.05$). The composition of PCDD/Fs in anaerobic digestive sludge varied greatly. Octachlorodibenzofuran (OCDF) had the highest concentration in samples S1-S6, accounting for 66.2%–88.9%, while octachlorodibenzodioxin (OCDD) had the highest concentration in other samples. Sludge age was the main factor affecting the concentration of PCDD/Fs. Different from anaerobic digestive sludge, OCDD was dominant in the thermal drying sludge. The results of acute toxicity test showed that the 50% effective concentrations (EC_{50}) of anaerobic digestive sludge and thermal drying sludge against *Vibrio fischeri* were 76.3 g/L and 30.4 g/L at 15 min and 21.6 g/L and 12.5 g/L at 30 min, respectively. The inhibition rate of thermal drying sludge against *Vibrio fischeri* was higher than that of anaerobic digestive sludge, which was contrary to the results of $TEQ_{s(DL-PCBs+PCDD/Fs)}$. Therefore, a single chemical analysis could not fully reflect the ecological risk of sludge, and multiple factors should be comprehensively considered.

Key words: sewage treatment plant; anaerobic digestive sludge; thermal drying sludge; polychlorinated biphenyls (PCBs); dioxins (PCDD/Fs); risk assessment

污泥是污水处理过程中不可避免的副产物^[1],一般占污水体积的0.3%~0.5%^[2],减量化及无害化是解决污泥量日益增加问题的主要途径。厌氧消化是大型污水厂污泥减量化和稳定化的常用工艺之一^[3]。污泥热干化分为全干化(含水率在10%以下)和半干化(含水率在40%左右),是小型污水厂污泥无害化处理的主要手段^[2]。

污泥中含有丰富的有机物和氮、磷等营养物质,经过适当处理后可作为肥料和土壤改良剂^[4]。虽然大部分污泥处理工艺能有效去除大部分污染物,但多氯联苯(PCBs)和二噁英(PCDD/Fs)等污染物仍难以被完全去除。PCBs和PCDD/Fs具有较长的半衰期和极高的毒性,可对环境和人体健康造成严重危害,因此备受关注^[4-11]。目前,针对污泥中的PCBs和PCDD/Fs,科研人员已开展了多方面研究。首先,分析了PCBs和PCDD/Fs在污泥中的浓度、分布和组成^[4-9];其次,探究了不同工艺对PCBs和PCDD/Fs去除效率的影响^[10];此外,还研究了PCBs和PCDD/Fs的污染来源^[11]、降解原理和降解技术^[12-13]。我国污泥中PCBs和PCDD/Fs的浓度呈下降趋势。然而,这些物质的半衰期较长。因此,对于常规的污泥处理技术,如堆肥、热干化和厌氧消化等是否能够有效去除PCBs和PCDD/Fs仍不确定^[14]。此外,上述处理技术的去除机理也尚不明确。

由于单纯的化学分析很难全面评估污泥的生态风险,因此需要借助生物(发光菌、大型蚤和斑马

鱼)实验来进行更综合的风险评估^[1,4,15-16]。为了进一步了解PCBs和PCDD/Fs在污泥中的分布和生态风险,笔者从北京某城市污水处理厂采集厌氧消化污泥和热干化污泥,对两种类型污泥中的PCBs和PCDD/Fs浓度进行分析,并采用费氏弧菌评估了两种污泥的生态风险。

1 材料与方法

1.1 样品采集

从A、B污水处理厂共采集了28个污泥样品。A和B污水处理厂的工艺均为A²O,处理水量分别为 100×10^4 和 20×10^4 m³/d。厌氧消化污泥从A污水处理厂采集,生污泥经过中温厌氧消化(37℃)和离心脱水后,含水率小于80%。热干化污泥从B污水处理厂采集,生污泥经脱水后,在230~260℃下进行热干化,含水率在40%左右。所有污泥样品用铝箔包装后转移至实验室,分析前冷冻干燥48 h。

1.2 PCBs和PCDD/Fs分析

PCBs和PCDD/Fs的分析由中国科学院生态环境研究中心二噁英实验室完成,样品处理和分析流程分别依据USEPA 1668A和1613B方法,具体的分析方法参见文献[17]、[18]。

1.3 发光菌急性毒性实验

1.3.1 污泥提取液的制备

提取溶剂种类会影响污泥的毒性^[16],为了全面评估污泥毒性,使用去离子水、二甲基亚砜(DMSO)和正己烷对污泥进行提取。去离子水提取液:在100 g污泥中加入1 L去离子水,在25℃和150 r/min

条件下浸提0.5 h后,以9 000 r/min离心15 min,取上清液调节pH为6~8,存放于-20℃环境下待测。DMSO提取液:在10 g污泥中加入20 mL 100%的DMSO,室温下以200 r/min提取2 h,取上清液存放于-20℃环境下待测。正己烷提取液:在4 g污泥中加入25 mL正己烷,在200 r/min下提取1 h,1 000 r/min下离心10 min,取上清液,氮气浓缩后用DMSO溶解,存放于-20℃环境下待测。

1.3.2 发光菌实验

污泥提取物对费氏弧菌的抑光率主要依据ISO 11348-3进行测定。将费氏弧菌冻干粉及复苏液(2%的氯化钠)置于4℃下约10~15 min,然后将该复苏液快速注入冻干粉中,混匀,使用前于室温下稳定10~15 min。反应时间分别为15和30 min,每个样品平行测定3次,实验结果以相对发光率(L)和相对抑光率(I)表示,见式(1)、(2)。根据系列稀释样品的相对抑光率计算半数有效浓度(EC_{50})。

$$L = \frac{\text{样品的光强度}}{\text{空白的光强度}} \times 100\% \quad (1)$$

$$I = 1 - L \quad (2)$$

1.4 数据分析

当污泥中PCBs和PCDD/Fs的浓度低于检出限时,平均值按0进行计算。PCBs和PCDD/Fs的变异系数(CV)使用标准差除以平均值,再乘以100%计算得到。

2 结果与讨论

2.1 PCBs浓度

指示性PCBs(I-PCBs,包括PCB 28、PCB 52、PCB 101、PCB 118、PCB 138、PCB 153和PCB 180)在厌氧消化污泥和热干化污泥中的浓度(以干泥计)分别为3.75~4.94(4.35) ng/g和4.07~9.83(6.25) ng/g(见表1,括号中数字为平均值)。这些浓度远低于欧盟限值(800 ng/g),及埃及污泥(5 600~11 000 μg/kg)^[5]和法国消化污泥(2 051 μg/kg)、泥饼(1 604 μg/kg)、热干化污泥(331 μg/kg)^[6]中的浓度。

PCB 28是I-PCBs中浓度最高的化合物,在厌氧消化污泥和热干化污泥中的平均浓度分别为2.49 ng/g(占比为57.2%)和3.51 ng/g(占比为56.2%)。这一结果与印度尼西亚污泥^[7]中的浓度相似,但与瑞士污泥^[15]和法国污泥^[6]中的浓度及污染特征存在差异。在瑞士污泥中,除一个样品(PCB 28和PCB 52的占比为76%)外,其余样品均以

PCB 153和PCB 138为主,PCB 28浓度最低^[15]。本研究中PCB 28浓度最高,这可能与卡内氯(KC300、KC400和Ar1248)等PCB产品的释放有关^[7]。热干化污泥中低氯代的PCB 28和PCB 52的占比平均值低于厌氧消化污泥的,这可能是由于热干化有效降低了低氯代PCBs的浓度^[6,19]或高氯代PCBs在厌氧条件下被转化为低氯代PCBs^[19]。

表1 厌氧消化污泥和热干化污泥中I-PCBs浓度

Tab.1 I-PCBs concentrations in anaerobic digestive

sludge and thermal drying sludge ng·g⁻¹

项目	厌氧消化污泥	热干化污泥
2,4,4'-三氯联苯 (PCB 28)	1.96~2.88(2.49)	1.82~6.07(3.51)
2,2',5,5'-四氯联苯 (PCB 52)	0.39~0.56(0.50)	0.49~1.01(0.69)
2,2',4,5,5'-五氯联苯 (PCB 101)	0.23~0.30(0.27)	0.25~0.45(0.37)
2,3',4,4',5-五氯联苯 (PCB 118)	0.20~0.35(0.29)	0.25~0.42(0.33)
2,2,3,4,4,5-六氯联苯 (PCB 138)	0.24~0.40(0.33)	0.34~0.72(0.52)
2,2',4,4',5,5'-六氯联苯 (PCB 153)	0.28~0.61(0.43)	0.37~1.26(0.73)
2,2,3,4,4,5,5-七氯联苯 (PCB 180)	0.001~0.120 (0.06)	0.007~0.370 (0.13)
I-PCBs浓度总和	3.75~4.94(4.35)	4.07~9.83(6.25)

由于热干化污泥经过了高温处理,部分PCB单体较稳定,具体表现为:PCB 28和PCB 180与I-PCBs之间存在显著的正相关关系($P < 0.05$),相关系数(R^2)分别为0.996和0.980,意味着这两种物质能较好地指示热干化污泥中I-PCBs的浓度。与热干化污泥相比,厌氧消化污泥中的各种单体无法较好地指示I-PCBs的浓度,特别是浓度较高的PCB 28与I-PCBs的相关性较弱($R^2 = 0.511$)。

在厌氧消化污泥和热干化污泥中,二噁英类PCBs(DL-PCBs)的浓度分别为328~705(546) pg/g和554~771(651) pg/g,毒性当量(WHO-TEQs,按世界卫生组织的毒性当量因子计算)分别为0.20~0.56(0.38) pg/g和0.26~1.14(0.55) pg/g(见表2,括号中的数字为平均值)。PCB 118是DL-PCBs中浓度最高的单体,在厌氧消化污泥和热干化污泥中的平均浓度分别为288 pg/g(占比为52.9%)和334 pg/g(占比为55.3%),其次为PCB 105。所有样品

中,PCB 118和PCB 105占DL-PCBs的61%~82%,这说明污水来源可能受到了卡内氯(KC400、KC500和Ar1254)的影响。高毒性的PCB 126在样品中的检出率高达91.7%,占比为0.22%~1.73%,其TEQs占据了WHO-TEQs_(DL-PCBs)的79.2%,是DL-PCBs毒性的主要贡献者。此外,PCB 77和PCB 126的占比为1.01%~12.4%,其来源与当地燃烧和工业生产活动相关。

表2 厌氧消化污泥和热干化污泥中的DL-PCBs浓度和毒性当量

Tab.2 Concentrations and TEQs of DL-PCBs in anaerobic digestive sludge and thermal drying sludge
pg·g⁻¹

项 目	厌氧消化污泥	热干化污泥
3,3',4,4'-四氯联苯 (PCB 77)	0.38~74.8(36.2)	10.4~84.9(50.6)
3,4,4',5-四氯联苯 (PCB 81)	0~9.79(3.37)	0.65~7.77(3.21)
2,3,3',4,4'-五氯联苯 (PCB 105)	61.3~147(118)	87.8~166(132)
2,3,4,4',5-五氯联苯 (PCB 114)	8.76~19.1(14.0)	12.5~16.5(14.2)
2,3',4,4',5-五氯联苯 (PCB 118)	197~345(288)	251~424(334)
2',3,4,4',5-五氯联苯 (PCB 123)	2.77~51.7(17.0)	6.22~54.0(20.4)
3,3',4,4',5-五氯联苯 (PCB 126)	0~4.89(2.81)	2.25~10.8(4.93)
2,3,3',4,4',5-六氯联苯 (PCB 156)	18.3~53.9(38.5)	47.0~72.7(55.3)
2,3,3',4,4',5'-六氯联苯 (PCB 157)	3.99~14.4(9.25)	9.25~12.6(10.4)
2,3',4,4',5,5'-六氯联苯 (PCB 167)	4.30~16.4(12.4)	12.7~19.6(18.1)
3,3',4,4',5,5'-六氯联苯 (PCB 169)	0.54~2.35(1.49)	0.40~1.45(1.11)
2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯 (PCB 189)	2.63~6.40(4.39)	3.75~12.9(7.08)
DL-PCBs浓度总和	328~705(546)	554~771(651)
WHO-TEQs	0.20~0.56(0.38)	0.26~1.14(0.55)

PCBs的CV在厌氧消化污泥和热干化污泥中分别为14%~116%和12%~131%。消化污泥中PCBs的CV明显高于其他研究(11%~66%)^[6],说明PCBs浓度的CV在同一处理工艺但不同来源的污泥中有所不同。其中,PCB 81的CV变化最大,在厌氧消化污泥和热干化污泥中均大于100%,分别为116%和101%。另外,除PCB 81、PCB 126和PCB 189外,厌

氧消化污泥中其他DL-PCBs的CV均高于热干化污泥的。但是,I-PCBs中除了PCB 118之外,其余I-PCBs的CV均低于热干化污泥。

2.2 PCDD/Fs浓度

厌氧消化污泥和热干化污泥中的PCDD/Fs浓度分别为75.7~4 049(1 278) pg/g和98.0~1 298(364) pg/g,I-TEQs(按国际毒性当量因子计算)分别为0.91~31.40(9.50) pg/g和0.78~8.64(3.09) pg/g(见表3,括号中的数字为平均值)。两种污泥中PCDD/Fs的I-TEQs均低于欧盟设定的标准值(100 pg/g)、西班牙污泥的3.35~91.70 pg/g^[8]和我国部分地区污泥的2.51~75.2 pg/g^[9]。通常情况下,污泥中的TEQs_{PCDDs}与TEQs_{PCDFs}的比值(*R*)大于1,在本研究的28个污泥样品中,仅有一个样品的*R*值大于1,为1.3,这与之之前的研究结果相吻合^[9-10]。

厌氧消化污泥和热干化污泥中DL-PCBs和PCDD/Fs的TEQs总和(表示为TEQs_(DL-PCBs+PCDD/Fs))为1.50~32.50 pg/g,其中PCDD/Fs的TEQs占80.2%~99.9%。本研究只有一个厌氧消化污泥样品的TEQs_(DL-PCBs+PCDD/Fs)超过20 pg/g,其他污泥样品的均低于此值,该厌氧消化污泥样品的TEQs_(DL-PCBs+PCDD/Fs)为32.50 pg/g,这可能是由于污泥未能及时排放,导致污泥龄增长至25~28 d,比正常情况下厌氧消化污泥的(15~17 d)多10余天,较长的污泥龄可能增加了PCDD/Fs和PCBs的浓度及TEQs_(DL-PCBs+PCDD/Fs)值。由此表明,污泥龄可能是影响污泥中PCDD/Fs和PCBs浓度及TEQs的重要因素。

高温条件下,PCDDs比PCDFs更易被分解。污泥经过高温处理后,高氯代的PCDDs会被分解成毒性较高的低氯代化合物,PCDDs的毒性会随着温度的升高呈线性增加,而PCDFs的毒性则会降低^[4]。本研究中,PCDFs的TEQs值在厌氧消化污泥中高于热干化污泥(*P*<0.05),然而PCDDs和DL-PCBs的TEQs无显著差异(*P*>0.05),说明污泥的热干化过程并未造成PCDDs的毒性增加,这可能是由于热干化的温度为230~260℃,低于二噁英形成的“窗口”(300~600℃)。

污水的来源是影响PCDD/Fs组成的主要因素。八氯代二苯并二噁英(OCDD)与八氯代二苯并呋喃(OCDF)的比例变化具有指示性意义,当OCDD高于OCDF时,表明污泥来源于生活或城市污水;相反,当OCDF高于OCDD时,可能意味着工业废水进入

了污水处理厂^[8]。在本研究中,厌氧消化污泥的 PCDD/Fs 组成变化较大,样品 S1~S6 的 OCDF 占比最大,为 66.2%~88.9%,其他样品中 OCDD 占比最大(见图 1)。分析原因,在样品 S1~S6 取样期间,A 污水处理厂接收的污水中有 70% 为生活污水、30% 为

工业废水。在热干化污泥中,S16 以 OCDF 为主,占比为 55.0%。此外, HpCDF 和 OCDF 的占比高达 61.3%,这一结果表明,B 污水处理厂在 S16 取样期间接收的污水中可能含有氯胺^[15]。OCDD 较 OCDF 低的结果在其他研究中也发现^[9,19]。

表 3 厌氧消化污泥和热干化污泥中的 PCDD/Fs 浓度和毒性当量

Tab.3 Concentrations and TEQs of PCDD/Fs in anaerobic digestive sludge and thermal drying sludge

项 目	厌氧消化污泥	热干化污泥
2,3,7,8-四氯代二苯并二噁英(2,3,7,8-TCDD)	0~0.84(0.17)	0~0.40(0.12)
1,2,3,7,8-五氯代二苯并二噁英(1,2,3,7,8-PeCDD)	0~9.80(1.51)	0~2.40(0.41)
1,2,3,4,7,8-六氯代二苯并二噁英(1,2,3,4,7,8-HxCDD)	0~6.45(1.02)	0~1.20(0.22)
1,2,3,6,7,8-六氯代二苯并二噁英(1,2,3,6,7,8-HxCDD)	0~18.20(2.45)	0~3.70(0.81)
1,2,3,7,8,9-六氯代二苯并二噁英(1,2,3,7,8,9-HxCDD)	0~10.90(1.63)	0~1.40(0.41)
1,2,3,4,6,7,8-七氯代二苯并二噁英(1,2,3,4,6,7,8-HpCDD)	3.20~117(23.60)	5.10~58.70(14.9)
OCDD	36.10~602(193)	31.70~782(166)
2,3,7,8-四氯代二苯并呋喃(2,3,7,8-TCDF)	0~12(5.46)	0.90~6.20(2.55)
1,2,3,7,8-五氯代二苯并呋喃(1,2,3,7,8-PeCDF)	0.38~14.20(5.19)	0~3.30(1.03)
2,3,4,7,8-五氯代二苯并呋喃(2,3,4,7,8-PeCDF)	0~22.50(5.22)	0~6.30(1.86)
1,2,3,4,7,8-六氯代二苯并呋喃(1,2,3,4,7,8-HxCDF)	0~44.40(11.90)	0.80~6.99(2.86)
1,2,3,6,7,8-六氯代二苯并呋喃(1,2,3,6,7,8-HxCDF)	0~15.30(6.63)	0~6.80(1.84)
2,3,4,6,7,8-六氯代二苯并呋喃(2,3,4,6,7,8-HxCDF)	0~38.30(7.16)	0.20~19.60(3.35)
1,2,3,7,8,9-六氯代二苯并呋喃(1,2,3,7,8,9-HxCDF)	0~6.70(1.41)	0~7.40(1.00)
1,2,3,4,6,7,8-七氯代二苯并呋喃(1,2,3,4,6,7,8-HpCDF)	4.91~355(81.30)	3.00~29.0(11.1)
1,2,3,4,7,8,9-七氯代二苯并呋喃(1,2,3,4,7,8,9-HpCDF)	0.77~30.10(11.00)	0~4.14(1.46)
OCDF	6.50~2 816(627)	6.00~171(44.10)
PCDD/Fs 浓度总和	75.70~4 049(1 278)	98.00~1 298(364)
I-TEQs	0.91~31.40(9.50)	0.78~8.64(3.09)

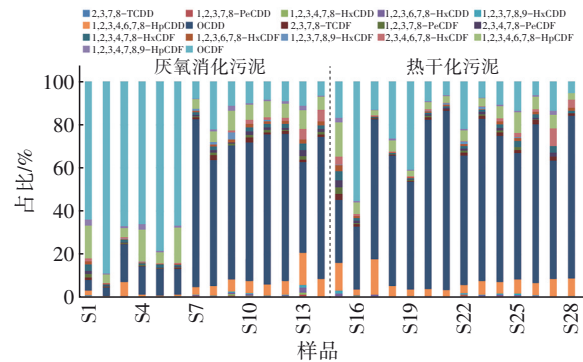


图 1 厌氧消化污泥和热干化污泥中 PCDD/Fs 的组成
Fig.1 Composition of PCDD/Fs in anaerobic digestive sludge and thermal drying sludge

PCDDs 和 PCDFs 分别以 OCDD 和 OCDF 为主, HpCDD 和 HpCDF 次之^[9]。PCDD/Fs 中高氯代的 HpCDD 和 OCDD 占比较高,而低氯代的 PeCDD/Fs 占比较低(0.18%~6.26%)。此外还发现,五氯酚

(PCP)不是污泥中 PCDD/Fs 的主要来源,因为 1,2,3,6,7,8-HxCDD 与 1,2,3,4,7,8-HxCDD 的比值(0.51~7.33)在所有样品中均小于 20(除样品 S17 的比值为 37 外),并且所有污泥中 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF/HpCDF 的比值(0.78~1.0)高于 0.5,这也与其他研究的结果相似^[10,15]。

在厌氧消化污泥和热干化污泥中,低氯代的 TCDD/Fs 和 PeCDD/Fs 在 PCDD/Fs 中的占比平均值分别为 14.6%、18.6%,高于其他研究结果(3.4%~15.4%)^[9],热干化污泥中的 TCDD/Fs 和 PeCDD/Fs 更高,原因可能是高氯代的 PCDD/Fs 在热干化过程中会分解为低氯代的 PCDD/Fs^[4]。厌氧消化污泥和热干化污泥中 PeCDFs 的组成存在差异。具体来说,1,2,3,7,8-PeCDF 和 2,3,4,7,8-PeCDF 在 PeCDFs 中的占比在厌氧消化污泥和热干化污泥中分别为 28.6%~82.3%(平均为 65.5%)和 50.0%~

100% (平均为 79.3%), PeCDFs 中以 1, 2, 3, 7, 8-PeCDF 和 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF 为主的组成模式与汽车废气和焚化厂排放的废气模式相似^[9]。

厌氧消化污泥和热干化污泥中 PCDD/Fs 单体的 CV 值分别为 71%~190% 和 53%~196%。除了 OCDD 外,厌氧消化污泥中 PCDDs 的 CV 值均比热干化污泥的高,表明厌氧消化污泥中 PCDDs 变化更大。

2.3 化合物及毒性的相关性

污泥中的 WHO-TEQs 与 PCB 126 ($R^2=0.99$)、DL-PCB 与 PCB 118 ($R^2=0.94$)、DL-PCB 与 PCB 105 ($R^2=0.72$) 呈正相关关系 ($P<0.05$)。有研究发现, I-TEQs 与 OCDF 及 OCDD 具有正相关性^[19],但本研究中 I-TEQs 与 OCDD 和 OCDF 并无显著的相关性 ($P>0.05$)。I-TEQs 分别与 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF ($R^2=0.79$)、1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF ($R^2=0.86$)、1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF ($R^2=0.87$)、1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF ($R^2=0.81$) 及 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF ($R^2=0.74$) 具有正相关性 ($P<0.05$)。OCDF 仅与 PCDD/Fs ($R^2=0.86$)、1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF ($R^2=0.75$) 和 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF ($R^2=0.72$) 具有正相关性 ($P<0.05$)。

2.4 污泥提取液对发光菌的急性毒性

厌氧消化污泥和热干化污泥对费氏弧菌的 EC_{50} 见表 4。

表 4 厌氧消化污泥和热干化污泥对费氏弧菌的 EC_{50} 值
Tab.4 EC_{50} values for 15 min and 30 min of anaerobic digestive sludge and thermal drying sludge against *Vibrio fischeri*

反应 时间/ min	厌氧消化污泥EC ₅₀ /(g·L ⁻¹)			热干化污泥EC ₅₀ /(g·L ⁻¹)		
	去离子水 提取液	DMSO 提取液	正己烷 提取液	去离子水 提取液	DMSO 提取液	正己烷 提取液
15	76.3	10.1	6.3	30.4	8.9	5.7
30	21.6	7.4	4.0	12.5	2.6	1.4

从表 4 可见,热干化污泥对费氏弧菌的抑制作用强于厌氧消化污泥,说明污泥对发光菌的抑制率可能与处理方式有关。有研究指出,厌氧消化污泥对发光菌有明显的抑制作用,但经过堆肥后,对发光菌的抑制率显著降低甚至无抑制性^[20]。厌氧消化污泥和热干化污泥的去离子水提取液在 15 min 时的 EC_{50} 值分别为 76.3 和 30.4 g/L; 30 min 时的 EC_{50} 值分别为 21.6 和 12.5 g/L,毒性明显低于其他地区的污泥^[16]。此外,DMSO 和正己烷增加了污泥中毒性物质的生物利用度,导致污泥样品的 EC_{50} 值

降低,正己烷提取液的 EC_{50} 值最低,这与其他研究的结果相似^[16]。Kapanen 等发现,PCBs 和 PCDD/Fs 浓度高的样品对发光菌的毒性更强^[16]。但在本研究中,厌氧消化污泥的 $TEQ_{S(DL-PCBs+PCDD/Fs)}$ 与 3 种提取液的 EC_{50} 并无相关性,这可能是污泥中的 PCBs 和 PCDD/Fs 浓度较低,而且发光菌的急性毒性可能不是 PCDD/Fs 和 PCBs 的主要靶向毒性。

3 结论

① DL-PCBs 和 PCDD/Fs 的 TEQ_{S} 总和为 1.50~32.50 pg/g,低于相关污泥标准限值,且两种污泥的去离子水提取液毒性明显低于其他地区污泥的毒性。

② 厌氧消化污泥及热干化污泥中 PCBs 和 PCDD/Fs 的毒性当量与发光菌的急性毒性之间并没有显著的相关性,这可能是因为污泥成分复杂,PCBs 和 PCDD/Fs 的浓度较低,发光菌急性毒性不是 PCDD/Fs 和 PCBs 的主要靶向毒性。但是,发光菌对多数污染物较为敏感,因此可作为初步评估污泥综合毒性的工具。

参考文献:

- [1] AHKOLA H, LINDHOLM-LEHTO P, PERKOLA N, *et al.* A preliminary study on the ecotoxic potency of wastewater treatment plant sludge combining passive sampling and bioassays [J]. Science of the Total Environment, 2021, 758: 143700.
- [2] 朱有法, 邓龙, 刘威, 等. 密闭式气体循环污泥热干化技术性能分析[J]. 中国给水排水, 2023, 39(3): 100-103.
ZHU Youfa, DENG Long, LIU Wei, *et al.* Analysis on closed gas circulating sludge thermal drying technology [J]. China Water & Wastewater, 2023, 39(3): 100-103 (in Chinese).
- [3] VENEGAS M, LEIVA A M, REYES-CONTRERAS C, *et al.* Presence and fate of micropollutants during anaerobic digestion of sewage and their implications for the circular economy: a short review [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(1): 104931.
- [4] LIBERATORI G, MAZZOLI C, FERRARO F, *et al.* Aryl hydrocarbon reporter gene bioassay for screening polyhalogenated dibenzo-p-dioxins/furans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in hydrochar and sewage

- sludge[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 428: 128256.
- [5] BARAKAT A O, KHAIRY M A, MAHMOUD M R. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sewage sludge from Egypt [J]. *Journal of Environmental Science and Health*, 2017, 52 (7/8): 750–756.
- [6] MAILLER R, GASPERI J, PATUREAU D, *et al.* Fate of emerging and priority micropollutants during the sewage sludge treatment: case study of Paris conurbation. Part 1: contamination of the different types of sewage sludge [J]. *Waste Management*, 2017, 59: 379–393.
- [7] ILYAS M, SUDARYANTO A, SETIAWAN I E, *et al.* Characterization of polychlorinated biphenyls and brominated flame retardants in sludge, sediment and fish from municipal dumpsite at Surabaya, Indonesia [J]. *Chemosphere*, 2013, 93(8): 1500–1510.
- [8] MARTÍNEZ K, ABAD E, PALACIOS O, *et al.* Assessment of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in sludges according to the European environmental policy [J]. *Environment International*, 2007, 33(8): 1040–1047.
- [9] LU M, WU X J, ZENG D C, *et al.* Distribution of PCDD/Fs and organometallic compounds in sewage sludge of wastewater treatment plants in China [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 171: 78–84.
- [10] LI X M, KE Z S, DONG J Z. PCDDs and PCDFs in sewage sludges from two wastewater treatment plants in Beijing, China [J]. *Chemosphere*, 2011, 82 (5): 635–638.
- [11] FIJALKOWSKI K, RORAT A, GROBELAK A, *et al.* The presence of contaminations in sewage sludge: the current situation [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 203: 1126–1136.
- [12] ROSINSKA A, KARWOWSKA B. Dynamics of changes in coplanar and indicator PCB in sewage sludge during mesophilic methane digestion [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 323: 341–349.
- [13] FOURNIE T, RASHWAN T L, SWITZER C, *et al.* Exploring PCDD/Fs and potentially toxic elements in sewage sludge during smouldering treatment [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 317: 115384.
- [14] LU H X, CHEN X H, MO C H, *et al.* Occurrence and dissipation mechanism of organic pollutants during the composting of sewage sludge: a critical review [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 328: 124847.
- [15] ZENNEGG M, MUNOZ M, SCHMID P, *et al.* Temporal trends of persistent organic pollutants in digested sewage sludge (1993–2012) [J]. *Environment International*, 2013, 60: 202–208.
- [16] KAPANEN A, VIKMAN M, RAJASÄRKÄ J, *et al.* Biotests for environmental quality assessment of composted sewage sludge [J]. *Waste Management*, 2013, 33(6): 1451–1460.
- [17] WANG P, SHANG H T, LI H H, *et al.* PBDEs, PCBs and PCDD/Fs in the sediments from seven major river basins in China: occurrence, congener profile and spatial tendency [J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 13–20.
- [18] XIE W J, LI W J, WANG P, *et al.* Unexpected dioxin formation during digestion of soil with oxidizing acids [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57: 14717–14725.
- [19] DĄBROWSKA L, ROSIŃSKA A. Change of PCBs and forms of heavy metals in sewage sludge during thermophilic anaerobic digestion [J]. *Chemosphere*, 2012, 88(2): 168–173.
- [20] ALVARENGA P, PALMA P, GONCALVES A P, *et al.* Evaluation of chemical and ecotoxicological characteristics of biodegradable organic residues for application to agricultural land [J]. *Environment International*, 2007, 33 (4): 505–513.

作者简介:李雪梅(1979–),女,云南建水人,博士,高级工程师,主要研究方向为环境毒理学、环境监测。

E-mail:20150023@ruc.edu.cn

收稿日期:2023-10-30

修回日期:2024-01-08

(编辑:任莹莹)